

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format <input type="text" value="Free"/>
--	---	--	---	---	---

1. ☐ 2/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011511428 **Image available**

WPI Acc No: 1997-489343/199745

XRAM Acc No: C97-155907

Oxidation dyes for dyeing keratin fibres, especially human hair - contain a pyrazolo-pyrimidine-oxo compound as coupler and an oxidation base

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREAL)

Inventor: MALLE G; VIDAL L

Number of Countries: 068 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
WO 9735550	A1	19971002	WO 97FR506	A	19970321	199745	B
FR 2746309	A1	19970926	FR 963629	A	19960322	199746	
AU 9722976	A	19971017	AU 9722976	A	19970321	199807	
EP 888109	A1	19990107	EP 97915538	A	19970321	199906	
			WO 97FR506	A	19970321		
JP 11507067	W	19990622	JP 97534078	A	19970321	199935	
			WO 97FR506	A	19970321		
EP 888109	B1	20000830	EP 97915538	A	19970321	200042	
			WO 97FR506	A	19970321		
DE 69702969	E	20001005	DE 602969	A	19970321	200057	
			EP 97915538	A	19970321		
			WO 97FR506	A	19970321		
ES 2152088	T3	20010116	EP 97915538	A	19970321	200108	
US 6179882	B1	20010130	WO 97FR506	A	19970321	200108	
			US 99155211	A	19990616		
JP 3192657	B2	20010730	JP 97534078	A	19970321	200146	
			WO 97FR506	A	19970321		
US 6379395	B1	20020430	WO 97FR506	A	19970321	200235	
			US 99155211	A	19990616		
			US 2000668742	A	20000925		

Priority Applications (No Type Date): FR 963629 A 19960322

Cited Patents: DE 4133957; EP 30680; WO 9204883

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9735550 A1 F 40 A61K-007/13

Designated States (National): AL AU BA BB BG BR CA CN CU CZ EE GE GH HU IL IS JP KP KR LC LK LR LT LV MG MK MN MX NO NZ PL RO SG SI SK TR TT UA US UZ VN YU

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG

FR 2746309 A1 17

AU 9722976 A Based on patent WO 9735550

EP 888109 A1 F Based on patent WO 9735550

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

JP 11507067 W 35 Based on patent WO 9735550

EP 888109 B1 F A61K-007/13 Based on patent WO 9735550

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

DE 69702969 E A61K-007/13 Based on patent EP 888109

Based on patent WO 9735550

ES 2152088 T3 A61K-007/13 Based on patent EP 888109

US 6179882 B1 A61K-007/13 Based on patent WO 9735550
 JP 3192657 B2 15 A61K-007/13 Previous Publ. patent JP 11507067
 US 6379395 B1 A61K-007/13 Based on patent WO 9735550
 Cont of application WO 97FR506
 Cont of application US 99155211
 Cont of patent US 6179882

Abstract (Basic): WO 9735550 A

Composition for dyeing keratin fibres, particularly human hair, comprises, in a suitable vehicle, (a) a coupler comprising at least one pyrazolo-pyrimidine-oxo compound of formula (I) or its acid addition salt; and (b) at least one oxidation base (colour precursor). R1 = H; 1-20C alkyl optionally substituted by one or two groups R; aryl optionally substituted by one or two R; or a 5- or 6-membered heterocycle containing at least one N, O or S atom which may be substituted by 1 or 2 R; R = halo, NO2, CN, OH, alkoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyl, sulphonamido, sulphamoyl, imido, alkylthio, arylthio, aryl, alkoxycarbonyl or acyl; when R1 = alkyl, aryl or a heterocyclic group, then it may be linked to the ring C atom via an atom O, N or S (i.e. R1 becomes XR1 where X = O, NH or S); R1 may also = halo, acyl, sulphonyl, sulphinyl, phosphonyl, carbamoyl, sulphamoyl, CN, siloxy, amino, acylamino, acyloxy, carbamoyloxy, sulphonamide, imido, ureido, sulphamoyl-amino, alkoxycarbonylamino, aryloxy carbonyl amino, alkoxycarbonyl, aryloxy carbonyl or carboxyl; R2 = H, halo such as Br, Cl or F, acetyl-amido, alkoxy, aryloxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, heteroarylthio, heteroaryloxy, thiocyanate, N,N-diethyl-thiocarbonylthio, dodecyloxy-thiocarbonylthio, benzene-sulphonamido, N-ethyltoluene-sulphonamido, pentafluoro-butanamido, 2,3,4,5,6-pentafluoro-benzamido, p-cyanophenyl-ureido, N,N-diethylsulphamoyl-amino, pyrazolyl, imidazolyl, triazolyl, tetrazolyl, benzimidazolyl, 1-benzyl-5-ethoxy-3-hydantoinyl, 1-benzyl-3-hydantoinyl, 5,5-dimethyl-2,4-dioxo-3-oxazolidinyl, 2-oxy-1,2-dihydro-1-pyridinyl, alkylamido, arylamido, NR4R5, carboxyl or alkoxycarboxylic radical; R4, R5 = 1-4C alkyl or hydroxyalkyl; R3 = as R1; Za, Zb, different = C=O or CR6; and R6 = as R1.

USE - The compositions are used especially for dyeing human hair.

ADVANTAGE - The system gives strong colourations with a rich palette of colours; the reagents are non-toxic; and the colours produced have good fastness to light, weathering, washing, permanent waving, perspiration and rubbing.

Dwg. 0/0

Title Terms: OXIDATION; DYE; DYE; KERATIN; FIBRE; HUMAN; HAIR; CONTAIN;
 PYRAZOLO; PYRIMIDINE; OXO; COMPOUND; COUPLE; OXIDATION; BASE

Derwent Class: D21; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

✓ Select All

✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Free

© 2003 The Dialog Corporation

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-507067

(43) 公表日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl.⁵

A 6 1 K 7/13

識別記号

F I

A 6 1 K 7/13

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平9-534078
 (86) (22) 出願日 平成9年(1997) 3月21日
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 9月22日
 (86) 国際出願番号 P C T / F R 9 7 / 0 0 5 0 6
 (87) 国際公開番号 W O 9 7 / 3 5 5 5 0
 (87) 国際公開日 平成9年(1997) 10月2日
 (31) 優先権主張番号 9 6 / 0 3 6 2 9
 (32) 優先日 1996年3月22日
 (33) 優先権主張国 フランス (F R)

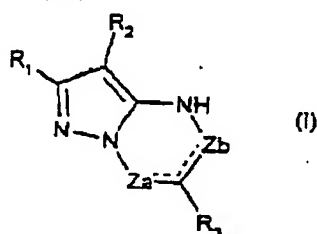
(71) 出願人 ロレアル
 フランス国 75008 パリ リュ ロワイ
 ヤル 14
 (72) 発明者 ヴィダル, ローラン
 フランス国 75013 パリ リュ ドゥ
 ランジス 7
 (72) 発明者 マル, ジェラル
 フランス国 77100 モー アヴェニュ
 クレマンソー 47
 (74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケラチン繊維の染色のためのピラゾロピリミジンオキソ含有組成物、染色におけるこれらのカプラーとしての使用、染色方法

(57) 【要約】

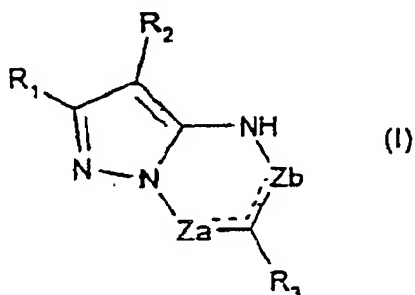
本発明は、染色に適した媒体中に、・カプラーとして、少なくとも一の下式：



において、・R₁は、特に、水素、アルキル、アリー
 ル、複素環、ハロゲン等を示し、・R₂は、特に、水
 素、ハロゲン、アルコキシ、アリーロキシ、アシルオ
 キシ、アリールチオ、アルキルチオ等を示し、・R
₃は、R₁と同様の意味を有し、・Z_a及びZ_bは相違し、
 C=OまたはC R₄を示し、R₄はR₁と同様の意味を有
 する；化合物またはその酸との付加塩及び、・少なくと
 も一の酸化塩基、を含有する特にヒトの髪などのケラチ
 ン繊維の染色のための組成物に関する。

【特許請求の範囲】

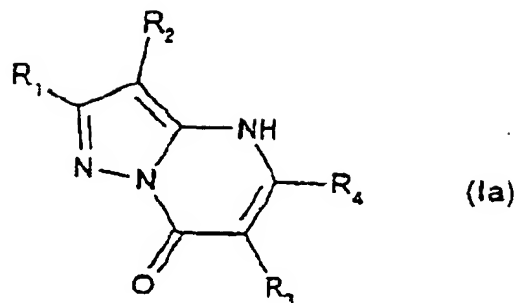
1. 染色に適した媒体中に、・カプラーとして、少なくとも一の下記の化学式 (I) :



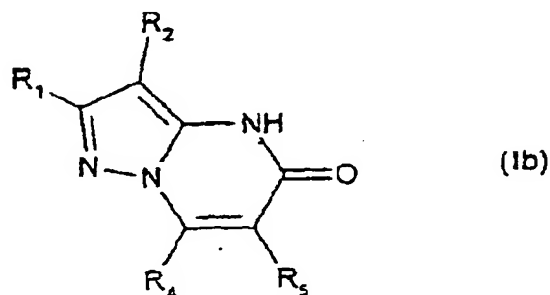
[式中、R₁は、水素原子；ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アシルアミノ、カルバモイル、スルホンアミド、スルファモイル、イミド、アルキルチオ、アリールチオ、アリール、アルコキシカルボニル、アシルより選択される1または2のR基で任意に置換された直鎖または分枝状のC₁—C₂₀アルキル基；上記の1または2のR基で任意に置換されたアリール基；少なくとも一の窒素、酸素または硫黄原子を有する5または6員環の複素環で上記の1または2のR基で任意に置換されたもの；を表し、R₁がアルキル基、アリール基または5または6員環の複素環（上述の定義によるもの）を示す場合、これは酸素、窒素または硫黄原子を介して環の炭素原子に結合可能である（この場合はR₁はX R₁となり、X=O、NH、Sである）；R₁はまた、ハロゲン原子；アシル基、スルホニル基；スルフィニル基；ホスホニル基；カルバモイル基；スルファモイル基；シアノ基；シロキシ基；アミノ基；アジルアミノ基；アシルオキシ基；カルバモイルオキシ基；スルホンアミド基；イミド基；ウレイド基；スルファモイルアミノ基；アルコキシカルボニルアミノ基；アリールオキシカルボニルアミノ基；アルコキシカルボニル基；アリアルコキシカルボニル基；カルボキシル基；を示すことも可能であり；R₂は、水素原子；ハロゲン原子、例えば臭素、塩素またはフッ素；アセチルアミド基；アルコキシ基；アリールオキシ基；アシルオキシ基；アリールチオ基；アルキルチオ基；ヘテロアリールチオ基；ヘテロアリールオキシ基；チオシアノ基；N、N-ジエチルチオカルボニルチオ基；ドデシルオキシチオカルボニルチオ基；ベンゼンスルホンアミド基；N-エチルトルエンズルホンアミド基；ペンタフルオロブタンアミド基；2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンズアミド基；p-シアノフェニルウレイド基；N、N-ジエチルスルファモイルアミノ基；ピラゾリル基；イミダゾリル基；トリアゾリル基；テトラゾリル基；ベンズイミダゾリル基；1-ベンジル-5-エトキシ-3-ヒダントイニル基；1-ベンジル-3-ヒダントイニル基；5, 5-ジメチル-2, 4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル；2-オキシ-1, 2-ジヒドロ-1-ピ

リジル基；アルキルアミド；アリールアミド；NR¹¹¹ R¹¹¹ 基で、R¹¹¹ 及びR¹¹¹ は同一または相違するものであつてよく、C₁—C₄アルキル、ヒドロキシルアルキル；カルボキシル；またはアルコキシカルボキシル基を表す；R₃はR₁についての記述と同様の意味を有し；Z_a及びZ_bは相違し、C=O基またはC R₄を表し、R₄はR₁と同様の意味を有する]の少なくとも一のピラゾロピリミジンオキソ化合物、またはその酸との付加塩のうち一つ及び；・少なくとも一の酸化塩基を含むケラチン繊維、特に髪などのヒトのケラチン繊維を染色するための組成物。2. 化学式 (I) のR₁基が、水素原子；直鎖または分枝状のC₁—C₄アルキル；フェニル；ハロゲン原子で置換されたフェニル；C₁—C₄アルキル、C₁—C₄アルコキシ、ニトロ基、アミノ基、トリフルオロメチル基またはC₁—C₄アルキルアミノ基；ベンジル基；ハロゲン原子、C₁—C₄アルキル、C₁—C₄アルコキシ、ニトロ基、アミノ基、トリフルオロメチル基で置換されたベンジル基；C₁—C₄アルキルアミノ；チオフエン、フラン及びピリジンより選択される複素環；トリフルオロメチル基；(CH₂)_p-X-(CH₂)_q-OR' 基で、p及びqが同一または相違する1から3の整数であり、R'はHまたはメチルであり、Xが酸素原子またはNR''を示し、R''が水素またはメチルを示し；C₁—C₄ヒドロキシルアルキル；C₁—C₄アミノアルキル；C₁—C₄アルキルアミノ；C₁—C₄ジアルキルアミノ；アリールアミノ；メトキシ、エトキシ及びフェノキシより選択されるアルコキシ基；フッ素、塩素及び臭素より選択されるハロゲン；カルボキシル基；(C₁—C₄)アルコキシカルボニル；フェニルオキシカルボニル；メチルチオ；エチルチオ；フェニルチオ；メタンスルホニル；シアノ；からなる群より選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。3. 化学式 (I) のR₁基が、水素；メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチルより選択されるアルキル；フッ素及び塩素より選択されるハロゲン；フェニル；トルイル；4-クロロフェニル；4-メトキシフェニル；3-メトキシフェニル；2-メトキシフェニル；ベンジル；ピリジル、フリル及びトリエニルより選択される複素環；トリフルオロメチル；ヒドロキシメチル；アミノメチル；メトキシまたはエトキシ；メチルアミノまたはエチルアミノまたはジメチルアミノ；カルボキシル；メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニル；シアノ；からなる群より選択されることを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。4. 化学式 (I) のR₁基が、水素；メチル；エチル；フェニル；トルイル；4-クロロフェニル；4-メトキシフェニル；ベンジル；トリフルオロメチル；クロロ；メトキシまたはエトキシ基；カルボキシ基；メチルアミノまたはジメチルアミノ基；シアノ；からなる群より選択されることを特徴とする請求項3に記載の組成物。5. 化学式 (I) のR₂基が、水素原子；C₁—C₄アルコキシ；フェノキシ；ハロゲン

原子、 C_1-C_4 アルキル、カルボキシル、トリフルオロメチル基で置換されたフェノキシ；アシルオキシ基；ベンジルオキシ； C_1-C_4 アルキルチオ；フェニルチオ；ハロゲン原子、 C_1-C_4 アルキル、カルボキシル、トリフルオロメチル基で置換されたフェニルチオ； C_1-C_4 アルキルアミド；フェニルアミド； $NR^{11}R^{1v}$ 基で、 R^{11} 及び R^{1v} は同一または相違するものであってよく、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 ヒドロキシアルキル；カルボキシル； C_1-C_4 アルコキシカルボキシル基からなる群より選択されることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の組成物。6. 化学式 (I) の R_2 基が、水素；塩素または臭素；メトキシまたはエトキシ；フェニルオキシ；4-メチルフェニルオキシ；アシルオキシ；ベンジルオキシ；メチルチオまたはエチルチオ；フェニルチオ；4-メチルフェニルチオ；2-tert-ブチルフェニルチオ；アセタミド；フェニルアセタミド；ジメチルアミノ；ジエチルアミノ；エチルメチルアミノ；(β -ヒドロキシエチル)メチルアミノからなる群より選択されることを特徴とする請求項5に記載の組成物。7. 化学式 (I) の R_2 基が、水素；塩素；エトキシ；フェノキシ；ベンジルオキシ；アシルオキシ；アセタミド；ジメチルアミノからなる群より選択されることを特徴とする請求項6に記載の組成物。8. 化学式 (I) の R_3 及び R_4 が、水素；ヒドロキシルまたはアミノで任意に置換された直鎖または分枝状の C_1-C_4 アルキル；フェニル、ハロゲン、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、ヒドロキシル、カルボキシル、ニトロ、 C_1-C_4 アルキルチオ、メチレンジオキシ、アミノ、トリフルオロメチルまたは C_1-C_4 アルキルアミノから選択される一または二の基で置換されたフェニル；ベンジル；ハロゲン、メチル、イソプロピルまたはメトキシで置換されたベンジル； C_1-C_4 ヒドロキシアルキル； C_1-C_4 アミノアルキル； C_1-C_4 アルキルアミノアルキル；アミノ； C_1-C_4 アルキルアミノ；ハロゲン；トリフルオロメチルからなる群より選択されることを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の組成物。9. 化学式 (I) の R_3 及び R_4 が、水素； C_1-C_4 アルキル；ハロゲン；アミノ； C_1-C_4 アルキルアミノ；アリール；ベンジル；ヒドロキシメチルまたはヒドロキシエチル；アミノメチルまたはアミノエチル；トリフルオロメチルからなる群より選択されることを特徴とする請求項8に記載の組成物。10. 化学式 (I) の R_3 及び R_4 が、水素、メチル、エチル、イソプロピル、トリフルオロメチル、塩素、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、フェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニルからなる群より選択される請求項8または9に記載の組成物。11. 化学式 (I) の化合物が、(i) 下式のピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オキソ化合物：



10 (ii) 下式のピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オキソ化合物：



20 [式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は請求項1から10のいずれか一項に記載のものと同様の意味を有する]からなる群より選択されることを特徴とする請求項1から10に記載の組成物。12. 化学式 (Ia) の化合物が、式中、 $\cdot R_1$ が、水素、メチル、エチル、塩素、フェニル、メトキシ、トリフルオロメチル、カルボキシルまたはシアノ；を示し； $\cdot R_2$ が、水素、塩素またはエトキシを示し； $\cdot R_3$ と R_4 が、それぞれ、水素と水素；水素とメチル；メチルと水素；水素とアミノ；塩素とメチル；塩素とアミノ；カルボキシルとメチル；水素とトリフルオロメチル、または、カルボキシルと水素を示す；ものより選択されることを特徴とする請求項11に記載の組成物。13. 化学式 (Ib) の化合物が、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 が請求項11の記載と同様の意味を有するものより選択されることを特徴とする請求項11に記載の組成物。14. 化学式 (I) の化合物が、 \cdot ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2-エチルチオピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2, 5-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2-フェニル-5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2-カルボキシ-5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2-エチルチオ-5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2-メチル-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2-フェニル-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、 \cdot 2-カルボキシ-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-

-オン、・2-エチルチオ-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・6-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・6-カルボキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・6-カルボキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・6-カルボキシ-2-エチルチオピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2, 6-ジカルボキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-メチル-6-エトキシカルボニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-(2'-フリル)-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-(2'-チエニル)-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・3-エトキシカルボニル-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-メチル-5-メトキシメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-tert-ブチル-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・2-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・2, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・2-エチルチオピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・2-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・7-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・7-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・7-アミノ-2-エチルチオピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・7-アミノ-2-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、及びこれらの酸との付加塩より選択されることを特徴とする請求項11に記載の組成物。15. 化学式(I)の化合物の酸との付加塩が、塩酸塩、臭素酸塩、硫酸塩、酒石酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、乳酸塩、トシラート及び酢酸塩より選択されることを特徴とする請求項1から14のいずれか一項に記載の組成物。16. 化学式(I)の化合物が、染色組成物全重量に対して0.0005から12重量%を占めることを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載の組成物。17. 化学式(I)の化合物が、染色組成物全重量に対して0.0005から12重量%を占めることを特徴とする請求項16に記載の組成物。18. 酸化塩基がパラ-フェニレンジアミン、ビス(フェニル)アルキレンジアミン、パラ-アミノフェノール、オルト-アミノフェノール及び複素環塩基、及びこれらの酸との付加塩より選択されることを特徴とする請求項1から17のいずれか一項に記載の組成物。19. 酸化塩基が、染色組成物全重量に対して約0.0005から12重量%を占めることを特徴とする請求項1から18のいずれか一項に記載の組成

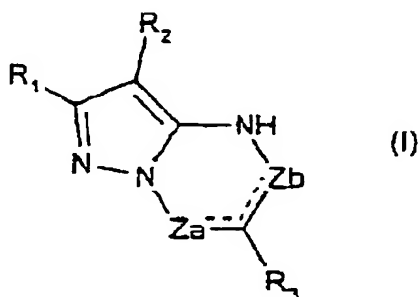
物。20. 酸化塩基が、染色組成物全重量に対して約0.0005から6重量%を占めることを特徴とする請求項19に記載の組成物。21. 化学式(I)の化合物以外の一以上の付加のカプラー及び/または一以上の直接染料をさらに含有することを特徴とする請求項1から20のいずれか一項に記載の組成物。22. 染色に適した媒体(または支持体)が、水または、C₁-C₄低級アルコール、グリセリン、グリコール及びグリコールエーテル、芳香族アルコール、類似生成物及びこれらの混合物より選択される少なくとも一の有機溶媒と水との混合物からなることを特徴とする請求項1から21のいずれか一項に記載の組成物。23. pHが、3から12であることを特徴とする請求項1から22のいずれか一項に記載の組成物。24. 液体、クリームまたはゲルの形態であるか、特にヒトの髪などのケラチン繊維の染色に適した他のあらゆる形態であることを特徴とする請求項1から23のいずれか一項に記載の組成物。25. 化学式(I)の化合物または請求項1から15のいずれか一項に定義したその酸との付加塩の、特に髪などのヒトのケラチン繊維の酸化染色のための組成物中において、少なくとも一の酸化塩基と組み合わせられてなるカプラーとしての使用。26. ケラチン繊維、特に髪などのヒトのケラチン繊維の酸化染色のための方法において、請求項1から24のいずれか一項に定義される少なくとも一の酸化組成物をこれら繊維に適用した後、酸性、中性またはアルカリ性のpHにて、使用時に初めて染色組成物に添加される酸化剤または、分離方法で同時または連続的に適用される酸化組成物中に存在する酸化剤を使用して色を発色させることを特徴とする方法。27. 酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素酸塩及びペル塩、例えばペルボラート及びペルスルファートより選択されることを特徴とする請求項26に記載の方法。28. 第一の区画には請求項1から24のいずれか一項に定義される染色組成物を収容し、第二の区画には酸化組成物を収容してなる多区画染色キットまたは多区画染色装置。

【発明の詳細な説明】

ケラチン繊維の染色のためのピラゾロピリミジノキソン含有組成物、染色におけるこれらのカプラーとしての使用、染色方法 本発明は、少なくとも一のピラゾロピリミジノキソン化合物をカプラー及び少なくとも一の酸化塩基を含有する特にヒトの髪などのケラチン繊維の染色のための組成物に関する。ケラチン繊維、特にヒトの髪を、酸化染料前駆体、特に酸化塩基として言及されるオルト-またはパラ-フェニレンジアミン、オルト-またはパラ-アミノフェノール、及び複素環化合物含有する染色組成物で染色することは既知である。酸化染料前駆体または酸化塩基は、無色または淡色の化合物であって、酸化生成物と混合されると酸化縮合の行程によって着色化合物及び染料を生成可能である。これらの酸

化ベースによって得られる色合いが、カプラーまたは着色調整剤と混合されることによって異なることもまた既知であり、着色調整剤は、特に芳香族メタ-ジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-ジフェノール及びインドール化合物等の所定の複素環化合物より選択される。

酸化塩基及びカプラーに使用される分子が多様であることも、得られる着色の多様性の一因である。これらの酸化染料を用いて得られる、いわゆる“パーマネント”染色は、さらに一定数の要求を満たさねばならない。したがって、毒物学的欠点を持たず、色合いが望ましい強さで得られ、外的作用（光、悪天候、洗浄、パーマネント・ウェーブ、発汗、摩擦）に対して優れた耐性を示さねばならない。染料はまた、白髪混じりの髪を被覆でき、最終的には出来る限り非選択的なものでなければならない。すなわち、実際のところ、毛先と毛根部では敏感化の程度（傷み具合）の異なる同一のケラチン繊維の全長に渡って、得られる色の違いをできる限り小さくしなければならない。出願人は、ここに、酸化塩基の存在下でピラゾロピリミジンオキシ化合物をカプラーとして使用することにより、様々な色合いで強い着色を生じさせる、新規な、強力な非選択的、及び特に耐性の染料が得られることを見出した。この発見が本発明の基礎を成すものである。本発明の主題は、ケラチン繊維、特に髪などのヒトのケラチン繊維の染色のための組成物であり、染色に適した媒体中に、カプラーとして、少なくとも一の下記の化学式 (I) :



[式中、R₁は、水素原子；ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アシルアミノ、カルバモイル、スルホンアミド、スルファモイル、イミド、アルキルチオ、アリールチオ、アリール、アルコキシカルボニル、アシルより選択される1または2のR基で任意に置換された直鎖または分枝状のC₁-C₂₀アルキル基；上記の1または2のR基で任意に置換されたアリール基（例えば、フェニルまたはナフチル）；少なくとも一の窒素、酸素または硫黄原子を有する5または6員環の複素環で上記の1または2のR基で任意に置換されたもの（例えば、ピリジル、キノリル、ピロリル、モルホニル、フリル、テトラヒドロフリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリルまたはチアジアゾリル）；を表し、R₁がアルキル基、アリ

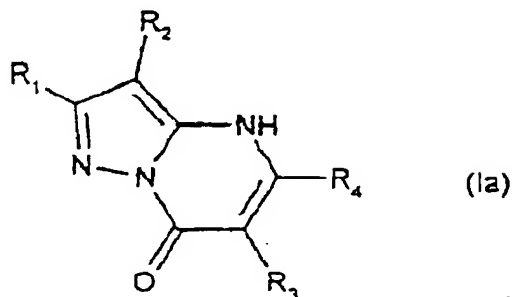
ール基または5または6員環の複素環（上述の定義によるもの）を示す場合、これは酸素、窒素または硫黄原子を介して環の炭素原子に結合可能である（この場合はR₁はX R₁となり、X=O、NH、Sである）；R₁はまた、ハロゲン原子（例えば、臭素、塩素またはフッ素）；アシル基、スルホニル基；スルフィニル基；ホスホニル基；カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基；シロキシ基；アミノ基；アシルアミノ基；アシルオキシ基；カルバモイルオキシ基；スルホンアミド基；イミド基；ウレイド基；スルファモイルアミノ基；アルコキシカルボニルアミノ基；アリールオキシカルボニルアミノ基；アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルボキシル基；を示すことも可能であり；R₂は、水素原子；ハロゲン原子、例えば臭素、塩素またはフッ素；アセチルアミド基；アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ベンジルオキシ、メトキシエトキシ、フェノキシエトキシ、2-シアノエトキシ、フェネチルオキシ、p-クロロベンジルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ等）；アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-ニトロフェノキシ、4-シアノフェノキシ、4-メタンスルホンアミドフェノキシ、4-メタンスルホンフェノキシ、3-メチルフェノキシ、1-ナフチルオキシ等）；アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ベンゾイルオキシ、2, 4-ジクロロベンゾイルオキシ、エトキシアルキルオキシ、ピルピロイルオキシ、シンナモイルオキシ、ミリスチルオキシ等）；アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、4-カルボキシフェニルチオ、4-メタンスルホンフェニルチオ等）；アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、2-シアノエチルチオ、ベンジルチオ、フェネチルチオ、2-(ジエチルアミノ)エチルチオ、エトキシエチルチオ、フェノキシエチルチオ等）；ヘテロアリールチオ基（例えば、5-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラゾリルチオ、2-ベンゾチアゾリルチオ等）；ヘテロアリールオキシ基（例えば、5-フェニル-1, 2, 3, 4, 5-テトラゾリルオキシ、2-ベンゾチアゾリルオキシ等）；チオシアノ基；N, N-ジエチルチオカルボニルチオ基；ドデシルオキシチオカルボニルチオ基；ベンゼンスルホンアミド基；N-エチルトルエンスルホンアミド基；ペンタフルوروبタンアミド基；2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルوروبエンザアミド基；p-シアノフェニルウレイド基；N, N-ジエチルスルファモイルアミノ基；ピラゾリル基；イミダゾリル基；トリアゾリル基；テトラゾリル基；ベンズイミダゾリル基；1-ベンジル-5-エトキシ-3-ヒダントイニル基；1-ベンジル-3-ヒダントイニル基；5, 5-ジメチル-2, 4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル；2-オキシ-1, 2-ジヒドロ-1-ピリジル基；アルキルアミド；アリールアミド；NR¹¹ R¹²基で、R¹

¹¹ 及び ^{1v} は同一または相違するものであってよく、 C_1-C_4 アルキル、ヒドロキシアルキル；カルボキシル；またはアルコキシカルボキシル基を表す； R_3 は R_1 についての記述と同様の意味を有し； Z_a 及び Z_b は相違し、 $C=O$ 基または CR_4 を表し、 R_4 は R_1 と同様の意味を有する]のピラゾロピリミジノキソ化合物、またはその酸との付加塩のうち一つ及び；少なくとも一の酸化塩基を含むことを特徴とする。本発明の化合物の酸との付加塩は、特に、塩酸塩、臭素酸塩、酒石酸塩、トシラート、ベンゼンスルホン酸塩、硫酸塩、乳酸塩、及び酢酸塩より選択可能である。上記の化学式 (I) の R_1 基の中では、水素原子；直鎖または分枝状の C_1-C_4 アルキル；フェニル；ハロゲン原子で置換されたフェニル； C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、ニトロ基、アミノ基、トリフルオロメチル基または C_1-C_4 アルキルアミノ基；ベンジル基；ハロゲン原子、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、ニトロ基、アミノ基、トリフルオロメチル基で置換されたベンジル基； C_1-C_4 アルキルアミノ；チオフエン、フラン及びピリジンより選択される複素環；トリフルオロメチル基； $(CH_2)_p-X-(CH_2)_q-OR'$ 基で、 p 及び q が同一または相違する 1 から 3 の整数であり、 R' は H またはメチルであり、 X が酸素原子または NR'' を示し、 R'' が水素またはメチルを示し； C_1-C_4 ヒドロキシアルキル； C_1-C_4 アミノアルキル； C_1-C_4 アルキルアミノ； C_1-C_4 ジアルキルアミノ；フェニルオキシカルボニル；メチルチオ；エチルチオ；フェニルチオ；メタンスルホニル；シアノ；アリールアミノ；メトキシ、エトキシ及びフェノキシより選択されるアルコキシ；塩素、臭素、フッ素より選択されるハロゲン；カルボキシル基； (C_1-C_4) アルコキシカルボニル；からなる群より選択される基が好ましい。上記の化学式 (I) の R_1 基の中では、水素；メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチルより選択されるアルキル；フッ素及び塩素より選択されるハロゲン；フェニル；トルイル；4-クロロフェニル；4-メトキシフェニル；3-メトキシフェニル；2-メトキシフェニル；ベンジル；ピリジル、フリル及びトリエンルより選択される複素環；トリフルオロメチル；ヒドロキシメチル；アミノメチル；メトキシまたはエトキシ；メチルアミノまたはエチルアミノまたはジメチルアミノ；カルボキシル；メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニル；シアノ；からなる群より選択される基がさらに好ましい。 R_1 基が、水素；メチル；エチル；フェニル；トルイル；4-クロロフェニル；4-メトキシフェニル；ベンジル；トリフルオロメチル；クロロ；メトキシまたはエトキシ基；カルボキシ基；メチルアミノまたはジメチルアミノ；シアノ；からなる群より選択される基であることがさらに好ましい。上記化学式 (I) の R_2 基の中では、水素原子； C_1-C_4 アルコキシ；フェノキシ；ハロゲン原子、 C_1-C_4 アルキル、カ

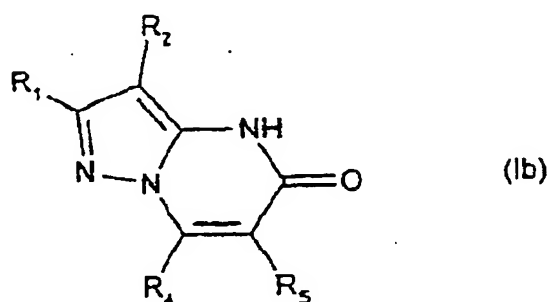
ルボキシル、トリフルオロメチル基で置換されたフェノキシ；アシルオキシ基；ベンジルオキシ； C_1-C_4 アルキルチオ；フェニルチオ；ハロゲン原子、 C_1-C_4 アルキル、カルボキシル、トリフルオロメチル基で置換されたフェニルチオ； C_1-C_4 アルキルアミド；フェニルアミド； $NR^{111}R^{1v}$ 基で、 R^{111} 及び R^{1v} は同一または相違するものであってよく、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 ヒドロキシアルキル；カルボキシル； C_1-C_4 アルコキシカルボキシル基からなる群より選択される基が好ましい。上記化学式 (I) の R_2 基の中では、水素；塩素または臭素；メトキシまたはエトキシ；フェノキシ；4-メチルフェニルオキシ；アシルオキシ；ベンジルオキシ；メチルチオまたはエチルチオ；フェニルチオ；4-メチルフェニルチオ；2-tert-ブチルフェニルチオ；アセタミド；フェニルアセタミド；ジメチルアミノ；ジエチルアミノ；エチルメチルアミノ；(β -ヒドロキシエチル)メチルアミノからなる群より選択される基が特に好ましい。さらには、 R_2 基が、水素；塩素；エトキシ；フェノキシ；ベンジルオキシ；アシルオキシ；アセタミド；ジメチルアミノからなる群より選択される基であることが好ましい。上記の化学式 (I) の R_3 及び R_4 のの中では、水素原子；ヒドロキシルまたはアミノで任意に置換された直鎖または分枝状の C_1-C_4 アルキル；フェニル、ハロゲン、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、ヒドロキシル、カルボキシル、ニトロ基、 C_1-C_4 アルキルチオ、メチレンジオキシ基、アミノ基、トリフルオロメチル基または C_1-C_4 アルキルアミノから選択される一または二の基で置換されたフェニル；ベンジル基；ハロゲン、メチル、イソプロピルまたはメトキシで置換されたベンジル基； C_1-C_4 ヒドロキシアルキル； C_1-C_4 アミノアルキル； C_1-C_4 アルキルアミノアルキル；アミノ基； C_1-C_4 アルキルアミノ基；ハロゲン、例えば塩素または臭素；トリフルオロメチルからなる群より選択される基が好ましい。 R_3 及び R_4 基の中では、水素； C_1-C_4 アルキル（例えば、メチル；エチル；イソプロピル）；ハロゲン（例えば、塩素、臭素）；アミノ； C_1-C_4 アルキルアミノ（例えば、メチルアミノ、エチルアミノまたはジメチルアミノ）；アリール基（例えば、フェニル、トルイル、2-、3-または4-クロロフェニル、3-または4-ヒドロキシフェニル、3-または4-アミノフェニル、3-または4-メトキシフェニル、4-トリフルオロメチルフェニル）；ベンジル；ヒドロキシメチルまたはヒドロキシエチル；アミノメチルまたはアミノエチル；トリフルオロメチルからなる群より選択される基が好ましい。さらには、 R_3 及び R_4 が、水素、メチル、エチル、イソプロピル、トリフルオロメチル、塩素、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、フェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニルからなる群より選択される基であることが好ましい。本発明の化学式 (I) の化合物として好ましい

11

化合物としては、(i) 下式のピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オキシ化合物：



(ii) 下式のピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オキシ化合物：

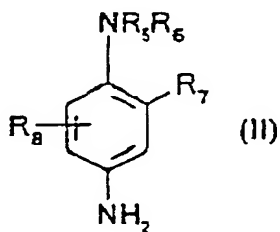


[式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は請求項1から10のいずれか一項に記載のものと同様の意味を有する]からなる群より選択されるものを挙げることができる。化学式 (Ia) の化合物の例としては、・R₁が、水素、メチル、エチル、塩素、フェニル、メトキシ、トリフルオロメチル、カルボキシルまたはシアノを示し；・R₂が、水素、塩素またはエトキシを示し；・R₃とR₄が、それぞれ、水素と水素；水素とメチル；メチルと水素；水素とアミノ；塩素とメチル；塩素とアミノ；カルボキシルとメチル；水素とトリフルオロメチル、または、カルボキシルと水素を示す；ものが言及可能である。上記化学式 (Ia) の化合物としては、特に、・ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-エチルチオピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2, 5-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-フェニル-5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-カルボキシ-5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-エチルチオ-5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-メチル-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-フェニル-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-カルボキシ-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-エチルチオ-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・5-トリフルオロ

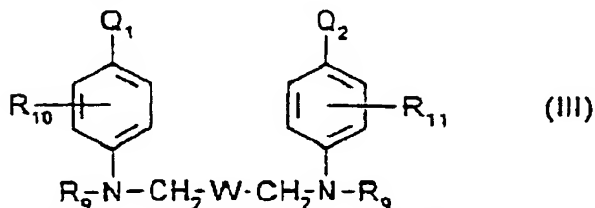
12

メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・6-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・6-カルボキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・6-カルボキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・6-カルボキシ-2-エチルチオピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2, 6-ジカルボキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-メチル-6-エトキシカルボニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-(2'-フリル)-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-(2'-チエニル)-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・3-エトキシカルボニル-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-メチル-5-メトキシメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、・2-tert-ブチル-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。化学式 (Ib) の化合物の例としては、R₁、R₂、R₃及びR₄が上記化学式 (Ia) の化合物の例に記載したと同様の意味を有する。上記化学式 (Ib) の化合物としては、特に、・ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・2-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・2, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・2-エチルチオピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・2-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・7-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・7-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・7-アミノ-2-エチルチオピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、・7-アミノ-2-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。本発明の化合物及びその製法は、欧州特許出願304, 001号に記載されている。これらの合成中間体は、欧州特許出願591, 103号、国際特許出願92/04349号及び欧州特許出願320, 764号及び下記の文献に記載されている：・C. Musante, Ga zetta Chim. Ital. 73, 355, 1943；・H. Dorn, Liebigs Ann. Chem. 707, 141, 1967；・H. Dorn, Liebigs Ann. Chem. 717, 118, 1968；・P. Arnold, Angew. Chem. Int. Ed., 13, 206, 1974；・K. Takahashi, Synthesis, 794, 1985；・C. B. Vicentini, II Farmaco, 47, (7, 8), 1021, 1992；・K. S. Hartke, J. Am. Chem. Soc., 81, 2456, 1959；・C. B. Vicentini, J. Het. Chem., 26, 797, 1989。化学式 (I) の化合物は、染色組成物全重量に対して約0.0005から12重量%を占めることが好ましく、さらには、この重量に対して約0.005から6重量%を占めることが好ましい。本発明

の染色組成物に使用可能な酸化塩基の性質は、決定的ではない。こうした酸化塩基は、パラフェニレンジアミン、ビス(フェニル)アルキレンジアミン、パラ-アミノフェノール、オルト-アミノフェノール及び複素環塩基、及びこれらの酸との付加塩より選択されることが好ましい。本発明の染色組成物において酸化塩基として使用可能なパラ-フェニレンジアミンの中では、特に、下記の化学式(II)：

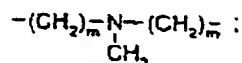
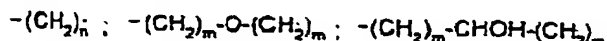


[式中、R₅は水素原子、C₁-C₄アルキル、C₁-C₄モノヒドロキシアルキル、C₂-C₄ポリヒドロキシアルキルまたは(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル基を表し、R₆は水素原子またはC₁-C₄アルキル、C₁-C₄モノヒドロキシアルキルまたはC₂-C₄ポリヒドロキシアルキル基を表し、R₇は水素原子、ハロゲン原子、例えば塩素原子、またはC₁-C₄アルキル、スルホ、カルボキシル、C₁-C₄モノヒドロキシアルキルまたはC₁-C₄ヒドロキシアルコキシ基を表し、R₈は水素原子またはC₁-C₄アルキル基を表す]に相当する化合物を挙げることができる。上記化学式(II)において、R₇が水素原子以外である場合、R₅及びR₆が水素原子を表し、R₇がR₈と同一であることが好ましく、R₇がハロゲン原子を表す場合は、R₅、R₆及びR₈が水素原子を表すことが好ましい。上記化学式(II)のパラ-フェニレンジアミンの中では、特に、パラフェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2, 6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-1-(β-メトキシエチル)アミノベンゼン及び2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。本発明の染色組成物中の酸化塩基として使用可能なビス(フェニル)アルキレンジアミンの中では、特に、下記の化学式(III)に相当する化合物及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる：

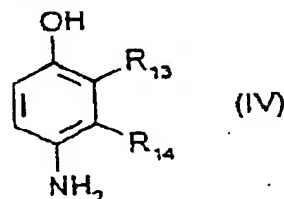


上記式中、Q₁及びQ₂は、同一でも相違してもよく、ヒドロキシル基またはNHR₁₂基を表し、R₁₂は水素原子

またはC₁-C₄アルキル基を表し、R₉は水素原子またはC₁-C₄アルキル、C₁-C₄モノヒドロキシアルキル、C₂-C₄ポリヒドロキシアルキルまたはC₁-C₄アミノアルキル基を表し、アミノ残基は置換可能であり、R₁₀及びR₁₁は、同一でも相違してもよく、水素原子またはハロゲン原子またはC₁-C₄アルキル基を表し、Wは、下記の基からなる群より選択される基を表す：



上記式中、nは0から8の整数であり、mは0から4の整数である。上記化学式(III)のビス(フェニル)アルキレンジアミンの中では、N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1, 3-ジアミノ-2-プロパノール、N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン及びN, N'-ビス(エチル)-N, N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。これらの化学式(III)のビス(フェニル)アルキレンジアミンの中では、N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1, 3-ジアミノプロパノールまたは、その酸との付加塩のいずれかが特に好ましい。本発明の方法において染料組成物中に使用される酸化塩基として使用可能なパラ-アミノフェノールの中では、特に、下記の化学式(IV)に相当する化合物及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。

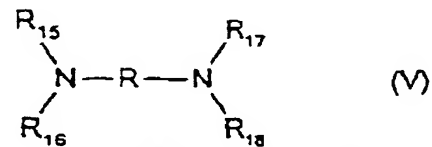


上記式中、R₁₃は水素原子またはC₁-C₄アルキル、C₁-C₄モノヒドロキシアルキル、(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキルまたはC₁-C₄アミノアルキル基を表し、R₁₄は、水素またはフッ素原子またはC₁-C₄アルキル、C₁-C₄モノヒドロキシアルキル、C₂-C₄ポリヒドロキシアルキル、C₁-C₄アミノアルキル、シアノ(C₁-C₄)アルキルまたは(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル基を表し、R₁₃及びR₁₄のうち少なくとも一の基が水素原子を表すものと理解される。上記の化学式(IV)のパラ-アミノフェノールは、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェ

ノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール及び4-アミノ-2-(β -ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。本発明の方法において染料組成物中に使用される酸化ベースとして使用可能なオルト-アミノフェノールの中では、特に、2-アミノフェノール、2-アミノ-1-ヒドロキシ-5-メチルベンゼン、2-アミノ-1-ヒドロキシ-6-メチルベンゼン及び5-アセタミド-2-アミノフェノール、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。本発明の染色方法において酸化塩基として使用可能な複素環塩基の中では、特に、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。ピリジン誘導体の中では、特に、例えば2, 5-ジアミノピリジン及びその酸との付加塩等の英国特許1, 026, 978号及び同1, 153, 196号に記載のものを挙げることができる。ピリミジン誘導体の中では、特に、例えば、独国特許2, 359, 399号または日本国特許88-169, 571号及び同91-333, 495号に記載された、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン及び4-ヒドロキシ-2, 5, 6-トリアミノピリミジン及びこれらの酸との付加塩等の化合物を挙げることができる。ピラゾール誘導体の中では、特に、独国特許3, 843, 892号及び同4, 133, 957号および国際特許出願94/08969号及び同94/08970号に記載された、4, 5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、3, 4-ジアミノピラゾール及び4, 5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。酸化塩基は、染料組成物全重量に対して、約0.0005から12重量%を占めることが好ましく、更に好ましくは約0.005から6重量%を占める。本発明の染色組成物は、化学式(I)の化合物及び/または一以上の直接染料を含有可能であり、これにより酸化塩基によって得られる色合いに変化が出るまたは、輝きを添えて色合いが豊かになる。本発明の組成物において使用可能な付加的なカプラーは、酸化染色において通常使用されているカプラーから選択可能であり、これらの中では、メタ-フェニレンジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-ジフェノール及び複素環カプラー、例えば、インドール誘導体及びインドリン誘導体、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。

これらのカプラーは、特に、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、2

、4-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β -ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモル、 α -ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール及び6-ヒドロキシインドール、及びこれらの酸との付加塩より選択可能である。これらの付加的カプラーが存在する場合は、染色組成物全重量に対して、約0.0005から5重量%を占めることが好ましく、更に好ましくは、約0.005から3重量%を占める。酸化塩基及び/または付加的カプラーとして、本発明の染色組成物において使用可能な酸との付加塩は、特に、塩酸塩、臭素酸塩、硫酸塩、酒石酸塩、乳酸塩及び酢酸塩より選択される。本発明による染色方法に使用される染料組成物のための、染色に適した媒体(または支持体)は、一般的に、水または、水と、水には十分溶解性でない化合物を溶解するための少なくとも一の有機溶媒からなる。有機溶媒としては、例えば、エタノール及びイソプロパノール等のC₁-C₄低級アルコール;グリセリン;グリコール及びグリコールエーテル、例えば2-ブトキシエタノール、プロピレン=グリコール、プロピレン=グリコール=モノ=エーテル、ジエチレン=グリコール=モノエチル=エーテル及びモノエチル=エーテル、及びベンジル=アルコールまたはフェノキシエタノール等の芳香族アルコール、類似生成物及びこれらの混合物を挙げることができる。溶媒は、染色組成物全重量に対して約1から40重量%を占めることが好ましく、更に好ましくは、約5から30重量%を占める。本発明の染色組成物のpHは、一般的に3から12である。これは、ケラチン繊維の染色において従来より用いられる酸性化もしくはアルカリ性化剤を使用して、望ましい値に調整することができる。酸性化剤の中では、例として、塩酸及びオルトリン酸等の無機もしくは有機酸、酒石酸、クエン酸及び乳酸等のカルボン酸、及びスルホン酸を挙げることができる。塩基性化剤の中では、例として、アンモニア水溶液、アルカリ性カーボナート、モノ、ジ-及びトリエタノールアミン等のアルカノールアミン並びにその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び下記の化学式(V)の化合物を挙げることができる。



上記式中、Rは、任意でヒドロキシル基もしくはC₁-C₄アルキル基で置換されたプロピレン残基であり; R₁₅、R₁₆、R₁₇及びR₁₈は、同一でも相違してもよく、水素原子もしくはC₁-C₄アルキルもしくはC₁-C₄ヒドロキシアリル基を表す。本発明の染色方法に使用

される染料組成物はまた、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性もしくは双性イオン性界面活性剤もしくはこれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性もしくは双性イオン性ポリマーもしくはこれらの混合物、無機もしくは有機増粘剤、抗酸化剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤、分散剤、例えばシリコンなどの調整剤、フィルム形成剤、防腐剤及びパール剤等の、従来より髪の毛の染色のための組成物中に使用される様々な補助剤を含有可能である。言うまでもないが、当業者であれば、本発明の染色組成物に本来備わった有利な特性が、予期される添加によって損なわれることのないように、または本質的に損なわれることのないようにこれらの補足的な化合物を選択することができるであろう。本発明の染色組成物は、例えば液体、クリームもしくはゲルの形態、あるいは特に髪等のヒトのケラチン繊維の染色を行うのに適した他のあらゆる形態等の、様々な形態をとることができる。本発明の主題はまた、上記化学式(I)のピラゾロピリミジンオキソの使用であり、カプラーとして、特に髪などのヒトのケラチン繊維の酸化染色のための少なくとも一の酸化塩基と組み合わせた使用である。本発明の別の主題は、特に髪などのヒトのケラチン繊維の酸化染色のための方法である。この方法によれば、少なくとも一の上記の染色組成物を繊維に適用し、酸性、中性またはアルカリ性のpHにて、使用時に初めて染色組成物に添加される酸化剤または、分離方法で同時または連続的に適用される酸化組成物中に存在する酸化剤を使用して色が発色する。本発明の染色方法の特に好ましい実施態様によれば、上記染色組成物は、染色に適した媒体中に発色を行うに十分な量で存在する少なくとも一の酸化剤を含有する酸化組成物と、使用時に混合される。得られた混合物をケラチン繊維に適用し、約3から50分間、好ましくは約5から30分間そのままおいた後、繊維を濯ぎ、シャンプーで洗浄し、再度濯いで乾燥させる。上記酸化組成物中に存在する酸化剤は、ケラチン繊維の酸化染色に従来より使用されている酸化剤より選択可能であり、これらの中では、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素酸塩及びペル塩、例えばペルボラート及びペルスルファートを挙げることができる。過酸化水素が特に好ましい。上記の酸化剤を含有する酸化組成物のpHは、染色組成物と混合した後に生じ、ケラチン繊維に適用される組成物のpHが、約3から12、さらに好ましくは5から11となるような値である。これは通常ケラチン繊維の染色に使用される酸性化剤または塩基性化剤を上記のように使用して望ましい値に調節される。上記酸化組成物はまた、髪の毛の染色のための組成物に従来より使用される上記のような様々な補助剤を含有可能である。ケラチン繊維に最終的に適用される組成物は、多様な形態、例えば、液体、クリームもしくはゲルの形態、あるいは特に髪等のヒトのケラチン繊維の染色に適

した他の形態等の、様々な形態をとることができる。本発明の別の主題は、第一の区画に上述の染色組成物を収容し、第二の区画に上述の酸化組成物を収容する、多区画“キット”もしくは多区画装置もしくは他のあらゆる多区画実装装置である。これらの装置には、髪への分配に望ましい混合状態を与える手段を装備可能であり、本出願人名義の仏国特許2,586,913号に記載の装置等が可能である。実施例(実施例1から3:アルカリ性媒体中での染色)

10

実施例	1	2	3
2, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オン (カプラー)	0.490	0.490	-
2, 5-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン (カプラー)	-	-	0.490
バラ-フェニレンジアミン (酸化塩基)	0.324	0.324	0.324
共通染色支持体	No. 1	No. 1	No. 1
脱イオン水	100gとする残量		

20

NB: 2, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オンは、欧州特許出願304,001号に記載の方法により調製し、2, 5-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オンはMaybridge社により“KM00085”の名で市販のものである。(共通染色支持体No. 1)・ベンジルアルコール 2.0g・エチレンオキシド6molを含有するポリエチレングリコール 3.0g・エタノール 20.0g・Seppic社により“Oramix CG110”の名で市販の、活性物質を60%含有し、クエン酸アンモニウムで緩衝させた水溶液としての(C₈-C₁₀)アルキルポリグルコシド 6.0g・NH₃を20%含有するアンモニア水溶液 10.0g・メタ亜硫酸水素ナトリウム 0.228g・金属イオン封鎖剤 適量 使用時に、上記実施例1の染色組成物を、これと同量の20体積過酸化水素水溶液(6重量%)と混合し;上記実施例2及び3の各染色組成物を同量の濃度6×10⁻³mol%の過硫酸アンモニウム水溶液と混合した。得られた各混合物を、90%の白髪を含有する、パーマメントウェーブのかかったまたはかかっていない白髪混じりの髪の毛の房に、髪1gについて10gの割合で30分間適用した。濯ぎ、標準的シャンプーでの洗浄及び乾燥の後、毛房は表1に示した色合いに染色された。

30

40

50

表1

実施例	混合物のpH	90%の白髪を含有する、自然な白髪混じりの髪に得られた色合い	90%の白髪を含有するパーマネントウェーブのかかった白髪混じりの髪に得られた色合い
1	9.9	虹色	やや赤みがかった虹色
2	10.1	虹色	虹色の明るい赤
3	9.8	やや金色の非常に薄いブロード	やや金色の非常に薄いブロード

(実施例4：中性の媒体中での染色) 本発明による下記の染色組成物を調製した：2, 5-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン 0.490g・パラフェニレンジアミン 0.324g・ベンジルアルコール 2.0g・ポリエチレングリコール6EO 3.0g・エタノール 20.0g・Seppic社により“Oramix CG110”の名で市販の、活性物質を60%含有し、クエン酸アンモニウムで緩衝させた水溶液としての(C₈-C₁₀)アルキルポリグルコシド 6.0g・K₂HPO₄/KH₂PO₄ (1.5M/1M)緩衝剤 10.0g・メタ亜硫酸水素ナトリウム 0.228g・金属イオン封鎖剤 適量 使用時に、上記実施例4の染色組成物を、これと同量の濃度6×10⁻³mol%の過硫酸アンモニウム水溶液と混合した。得られた混合物は、7.2のpHを有し、90%の白髪を含有する自然な白髪混じりの髪の房に、髪1gについて10gの割合で30分間適用した。濯ぎ、標準的シャンプーでの洗浄及び乾燥の後、毛房はやや金色の非常に薄いブロードの色合いに染色された。(実施例5から7：アルカリ性媒体中での染色)

実施例	5	6	7
2-メチル-5-メトキシメチル-ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン (カプラー)	0.579	-	-
2-tert-ブチル-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン (カプラー)	-	0.777	-
2-メチル-6-エトキシカルボニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン (カプラー)	-	-	0.663
1, 3-ジメチル-4, 5-ジアミノ-ピラゾール=ジヒドロクロリド (酸化塩基)	0.597	-	0.597
N, N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラフェニレンジアミン=ジヒドロクロリド (酸化塩基)	-	0.807	-
共通染色支持体	No. 1	No. 1	No. 1
脱イオン水	100gとする残量		

20

NB：2-メチル-5-メトキシメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オン及び2-メチル-6-エトキシカルボニルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オンは、Maybridge社により“KM00739”及び“KM00318”の名でそれぞれ市販のものである。(共通染色支持体No. 1) これは上記実施例1から3に使用したものと同一である。使用時に、上記実施例5及び6の染色組成物を、これと同量の20体積過酸化水素水溶液(6重量%)と混合し；上記実施例7の染色組成物を同量の濃度6×10⁻³mol%の過硫酸アンモニウム水溶液と混合した。得られた各混合物を、90%の白髪を含有する、パーマネントウェーブのかかったまたはかかっていない白髪混じりの髪の房に、髪1gについて10gの割合で30分間適用した。濯ぎ、標準的シャンプーでの洗浄及び乾燥の後、毛房は下記の表2に示した色合いに染色された。

30

表2

実施例	混合物のpH	90%の白髪を含有する、自然な白髪混じりの髪に得られた色合い	90%の白髪を含有する、パーマネントウェーブのかかった白髪混じりの髪に得られた色合い
5	9.9	非常に薄いローズウッド	薄いローズウッド
6	9.9	ボトルグリーン	ボトルグリーン
7	9.8	薄い金色がかったブロード	薄い金色がかったブロード

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61K7/13		International Application No PCT/FR 97/00506
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation in the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 04883 A (HENKEL) 2 April 1992 see claims 1,2	1,11,25
A	DE 41 33 957 A (WELLA) 15 April 1993 cited in the application see claim 1	1,11
A	EP 0 030 680 A (HENKEL) 24 June 1981 see claim 1	1,11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 July 1997		Date of mailing of the international search report 04.08.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040; Tx. 31 651 epo nl; Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00506

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9204883 A	02-04-92	DE 4029324 A	19-03-92
DE 4133957 A	15-04-93	BR 9205395 A	21-06-94
		DE 59207951 D	06-03-97
		WO 9307849 A	29-04-93
		EP 0562061 A	29-09-93
		ES 2058040 T	01-11-94
		US 5380340 A	10-01-95
EP 30680 A	24-06-81	DE 2950032 A	02-07-81
		AT 4484 T	15-09-83
		JP 56092814 A	27-07-81
		US 4322212 A	30-03-82

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF
, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,
SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, S
D, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ
, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BA, BB
, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE,
GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, L
K, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO
, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT,
UA, US, UZ, VN, YU